

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19. 3. 2004

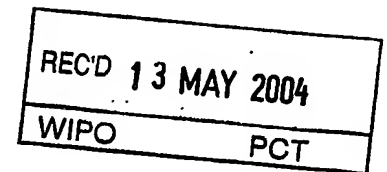
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-089762
[ST. 10/C]: [JP 2003-089762]

出 願 人
Applicant(s): TDK株式会社

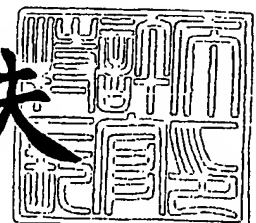


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 99P05219

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/46

H01L 41/187

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 塚田 岳夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 東 智久

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 廣瀬 正和

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100095463

【弁理士】

【氏名又は名称】 米田 潤三

【電話番号】 03-3255-7888

【選任した代理人】

【識別番号】 100098006

【弁理士】

【氏名又は名称】 皿田 秀夫

【電話番号】 03-3255-7888

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066213

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 圧電セラミックス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $(M^{II}_{1-x}L_n)_x Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶 (M^{II} はSr、BaおよびCaから選択される元素、 L_n はランタノイドから選択される元素、 x は $0 < x \leq 0.5$ の範囲内) を有するビスマス層状化合物を主成分とし、副成分としてMn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種とランタノイドとを含有し、副成分であるランタノイドの含有量は酸化物換算で0.02~0.12重量%の範囲内であることを特徴とする圧電セラミックス。

【請求項2】 前記Mn酸化物やCo酸化物の含有量は、MnO、CoOに換算して0.02~0.62重量%の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の圧電セラミックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は圧電セラミックスに係り、特にビスマス層状化合物の厚み縦振動を利用してレゾネータ、高温用センサ等の分野に使用できる圧電セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献1】 特開2001-172078号

【特許文献2】 特開2000-143340号

【特許文献3】 特開2001-192267号

圧電セラミックスは、レゾネータやフィルター等の電子機器分野だけではなく、センサやアクチュエータといった電荷や変位を利用する製品等で幅広く使われている。

従来の圧電セラミックスは、正方晶系あるいは菱面晶系のチタン酸ジルコン酸鉛 ($PbZrO_3-PbTiO_3$ 固溶体、以下PZTとする) や、正方晶系のチタン酸鉛 ($PbTiO_3$ 、以下PTとする) といったペロブスカイト構造を有する

強誘電体が一般的であった。これらの材料は、副成分を添加することにより、種々の圧電特性を有するものが得られている。

【0003】

しかし、このようなPZT系、PT系の圧電セラミックスは、キュリー一点が200～400℃程度のものが多く、それ以上の温度では常誘電体となり圧電性が消失してしまうため、例えば、原子炉制御用センサ等の高温での用途には適用できないものであった。また、上記のPZT系、PT系の圧電セラミックスは、酸化鉛(PbO)を60～70重量%程度含有しているため、生態学的な見地および公害防止の面からも好ましいものではなかった。

このような要望に応え、キュリー一点が高く、かつ、酸化鉛を全く含有しない圧電セラミックスとして、例えば、 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ を主成分とし、ScおよびYの少なくとも1種を主成分中のBi1モルに対して0.1モル以下の範囲で含有する圧電磁器組成物を用いた圧電セラミックス素子(特許文献1)が開示されている。

また、 $(\text{Sr}_x\text{Ln}_{1-x})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶を含むビスマス層状化合物からなる圧電セラミックス(特許文献2)、 $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶(M^{II} はSr、BaおよびCaから選択される元素)を含むビスマス層状化合物からなる圧電セラミックス(特許文献3)が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ここで、レゾネータの場合、インダクターとして使われるため、圧電特性の中で重要な特性の一つである Q_m (機械的品質係数)、あるいは、共振周波数と反共振周波数の間での Q_{\max} ($Q = \tan \theta$ の最大値、 θ :位相)が大きい圧電セラミックスが必要である。

しかし、特許文献1に開示される圧電セラミックス素子では、電気機械結合係数 k_t および-20℃から80℃の共振周波数の温度変化率 $f_r T C$ は改善されているものの、上記の Q_{\max} は不十分であり、レゾネータに適用可能な十分な圧電特性を備えたものではないという問題があった。

また、特許文献2、3に開示される圧電セラミックスは、 Q_{\max} が大きいもの

であるが、厚み縦振動を用いる圧電セラミックスとして更に大きい Q_{\max} を有するものが要望されている。

本発明は、上述のような実情に鑑みてなされたものであり、鉛を含有せず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性、特に大きな Q_{\max} を有する圧電セラミックスを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

このような目的を達成するために、本発明は $(M^{II}_{1-x}L_n)_x Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶 (M^{II} はSr、BaおよびCaから選択される元素、 L_n はランタノイドから選択される元素、 x は $0 < x \leq 0.5$ の範囲内) を有するビスマス層状化合物を主成分とし、副成分としてMn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種とランタノイドとを含有し、副成分であるランタノイドの含有量は酸化物換算で0.02～0.12重量%の範囲内であるような構成とした。

本発明の好ましい態様として、前記Mn酸化物やCo酸化物の含有量は、 MnO 、 CoO に換算して0.02～0.62重量%の範囲内であるような構成とした。

【0006】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明の圧電セラミックスは、 $(M^{II}_{1-x}L_n)_x Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶を有するビスマス層状化合物を主成分とし、この主成分とともに副成分としてランタノイドと、Mn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種と、を含有するものであり、厚み縦振動で使用される圧電セラミックスである。

上記の M^{II} はSr、BaおよびCaから選択される元素であり、 L_n はランタノイドから選択される元素であり、 x は $0 < x \leq 0.5$ 、好ましくは $0.01 \leq x \leq 0.2$ の範囲内で設定される。

【0007】

M^{II} は、圧電セラミックスの使用振動域、例えば、高調波振動（三次振動）の下限側（16～33MHz）、あるいは、上限側（33～60MHz）に応じて

、適宜選択することができる。

L_n として選択されるランタノイドはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらの中で特にLa、Pr、Sm、Gd、Dy、Hoが好ましい。このような L_n は $M^{II}Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶の M^{II} サイトを置換していると考えられる。 L_n が上記の範囲で M^{II} サイトを置換していない場合($x=0$ の場合)、共振周波数と反共振周波数の間での Q_{max} ($Q=\tan\theta$ の最大値、 θ :位相)を向上させる効果が得られない。また、 M^{II} サイトを置換する L_n の含有量が50モル%を超える場合($x>0.5$ の場合)、 Q_{max} が低いものとなり好ましくない。

【0008】

副成分として含有されるランタノイドは、圧電セラミックスに酸化物換算で0.02~0.12重量%、好ましくは0.05~0.1重量%の範囲内で含有される。このような副成分としてのランタノイドは、 $(M^{II}_{1-x}L_n)_x Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶の粒界に存在すると考えられる。このランタノイドの含有量が0.02重量%未満であると、 Q_{max} が低いものとなり、また、密度が不十分となり好ましくない。一方、含有量が0.12重量%を超えると、 Q_{max} 向上の効果が得られなくなる。副成分としてのランタノイドはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらの中で特にPr、Nd、Sm、Gd、Dy、Hoが好ましい。

【0009】

副成分として含有されるMn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種の含有量は、 MnO や CoO に換算して0.02~0.62重量%、好ましくは0.03~0.43重量%の範囲である。Mn酸化物やCo酸化物の1種の含有量、または2種の総含有量が0.02重量%未満であると、 Q_{max} 向上の効果が得られず、一方、0.62重量%を超えると、分極が困難となり好ましくない。

尚、本発明の圧電セラミックスは、不純物あるいは微量添加物として、Mn、Ba、Ca、Zr、Sn、Mo、W、Y、Zn、Sb、Si、Nb、Ta等が含有されてもよく、この場合の含有量は、これらの酸化物換算で全体の0.01重量%以下が好ましい。

【0010】

また、本発明の圧電セラミックスの主成分である $(M^{II}_{1-x}L_n)_2Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶は、例えば、Tiに対する M^{II} 、 L_n 、Biの比率が±5%以下程度の範囲で化学量論組成から外れていてもよい。

本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状であり、その平均粒径は特に限定されず、例えば、長軸方向において、 $1\sim 10\mu m$ 、好ましくは $3\sim 5\mu m$ 程度である。

上述のような本発明の圧電セラミックスは、 $450^\circ C$ 以上の高いキュリー点をもち、かつ、 M^{II} を適宜選択することにより、厚み縦振動を利用した高調波振動（三次振動）の下限である $16MHz$ での Q_{max} が12以上となり、あるいは、高調波振動（三次振動）の上限である $60MHz$ で6以上の大きい Q_{max} が達成されるので、レゾネータや高温センサ等に適用可能であり、かつ、鉛を含有しないので、環境保全の点でも安心である。また、レゾネータ、高温用センサ等における小型化が可能である。

【0011】

次に、本発明の圧電セラミックスの製造の一例を説明する。

まず、出発物質として、主成分 $[(M^{II}_{1-x}L_n)_2Bi_4Ti_4O_{15}]$ となる物質と副成分であるMn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種とを秤量し、ボールミル等により湿式混合する。すなわち、焼成によって酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には $M^{II}CO_3$ (M^{II} はSr、BaおよびCaから選択される元素)、 $L_n_2O_3$ (L_n はランタノイド)、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnO 、 CoO 、 $MnCO_3$ 等の粉末原料を、主成分 $[(M^{II}_{1-x}L_n)_2Bi_4Ti_4O_{15}]$ が所望の組成となるように秤量し、ボールミル等により湿式混合する。

【0012】

この混合物を乾燥した後、 $700\sim 1000^\circ C$ 、好ましくは $750\sim 850^\circ C$ 程度で1～3時間程度仮焼成する。得られた仮焼成物に、副成分としてのランタノイド、例えば、 $L_n_2O_3$ (L_n はランタノイド) からなる化合物を添加し、スクリューミル等によりボールミル等で湿式粉碎する。次いで、仮焼成物を乾燥した後、必

要に応じてポリビニルアルコール (PVA) 等のバインダを添加して造粒する。その後、この造粒粉をプレス成形 (加重 100~400 MPa) して成形体を得る。上記のように、仮焼成後に副成分としてのランタノイドを添加するので、副成分としてのランタノイドは、 $(M^{II}_{1-x}L_n)_x Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶の粒界に存在することになると考えられる。

【0013】

次に、上記の成形体に 1100~1250℃ 程度で 1~5 時間の本焼成を行い、この焼結体に 150~250℃ のシリコンオイルバス中で分極処理 (分極電界は抗電界の 1.1 倍以上とする) を施して圧電セラミックスを得る。本焼成は、大気中で行ってもよく、また、大気よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気中、あるいは、純酸素雰囲気中に行ってもよい。尚、PVA 等のバインダを使用する場合、本焼成の前に熱処理を行ってバインダを揮発させることが好ましい。

【0014】

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0015】

【実施例 1】

出発物質として、 $SrCO_3$ 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 $MnCO_3$ および Pr_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(Sr_{0.95}La_{0.05})Bi_4Ti_4O_{15}$ となり、副成分である $MnCO_3$ を MnO に換算して含有量が 0.3 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約 16 時間) を行った。

得られた混合物を十分に乾燥させた後、仮成形を施し、空気中で 2 時間の仮焼成を行った。仮焼温度は 800~1000℃ の範囲から選択した。その後、得られた仮焼成物に Pr_2O_3 を含有量が下記表 1 に示されるものとなるように秤量して添加し、上記のボールミルを用いて湿式粉碎および添加物 (Pr_2O_3) の混合を行った。次いで、乾燥した後にバインダとして純水を 6 重量% 添加し、プレス成形して、縦 40 mm、横 40 mm、厚み約 13 mm の 6 種の仮成形体を得た。

これらの仮成形体を真空パックした後、245 MPaの圧力で静水圧プレスにより成形した。

【0016】

次に、上記の成形体に1120～1235℃程度で4時間の本焼成（大気中）を行って焼結体を得た。次いで、この焼結体から、縦30 mm、横30 mm、厚み0.55 mmの板状体を切り出し、これをラップ研磨して厚さ435 μ mの薄板を得た。その後、この薄板の両面に真空蒸着によりCu電極を形成した。

次に、250℃のシリコンオイルバス中で1.5 \times Ec (MV/m)以上の電界を1分間印加して、薄板の厚さ方向が分極方向となるように分極処理を施した。尚、Ecは250℃における各焼結体の抗電界である。

【0017】

上記のように分極された焼結体から、塩化第二鉄溶液を用いてCu電極をエッチング除去し、その後、縦7 mm、横4.5 mmに切り出して圧電セラミックス（試料1-1～試料1-6）を得た。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5 mm、厚さ1 μ m）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、Qmaxを下記の条件で測定し、結果を下記の表1に示した。

Qmaxの測定条件

ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザーHP4194Aを用いて、厚み縦振動の三次高調波モード（16 MHz）でインピーダンス特性を測定してQmaxを求めた。Qmaxはレゾネータとしての低電圧発振に寄与するものであり、16 MHzにおけるQmaxは12以上であることが要求される。

【0018】

【表 1】

表 1

圧電セラミックス	Pr 含有量 (重量%)	Qmax (16MHz)
* 試料 1-1	0	11.6
試料 1-2	0.02	12.3
試料 1-3	0.05	12.6
試料 1-4	0.10	12.5
試料 1-5	0.12	12.0
* 試料 1-6	0.14	10.3

* 印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0019】

表 1 に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分として Mn 酸化物と Pr 酸化物を含有し、かつ、Pr 酸化物を Pr_2O_3 に換算したときに 0.02 ~ 0.12 重量% の範囲で含有する圧電セラミックス (試料 1-2 ~ 試料 1-5) は、いずれも 12 以上の Qmax をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点 (ヒューレットパッカード社製 LCR メータ HP 4394 A と電気炉を用いて測定) は、いずれも 530℃ 以上であった。

【0020】

[実施例 2]

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 および Pr_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が 0.24 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約 16 時間) を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様にして、圧電セラミックス (試料 2-1 ~ 試料 2-6) を得た。但し、仮焼成物には Pr_2O_3 を含有量が下記表 2 に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極 (直径 1.5 mm、厚さ 1 μm)

) を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例 1 と同様の条件で Q_{\max} を測定し、結果を下記の表 2 に示した。

【0021】

【表 2】

表 2		
圧電セラミックス	Pr 含有量 (重量%)	Q_{\max} (16MHz)
* 試料 2-1	0	11.8
試料 2-2	0.02	13.0
試料 2-3	0.05	13.4
試料 2-4	0.10	12.9
試料 2-5	0.12	12.0
* 試料 2-6	0.14	7.2

* 印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0022】

表 2 に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分として Mn 酸化物と Pr 酸化物を含有し、かつ、Pr 酸化物を Pr_2O_3 に換算したときに 0.02～0.12 重量% の範囲で含有する圧電セラミックス (試料 2-2～試料 2-5) は、いずれも 12 以上の Q_{\max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例 1 と同様に測定した結果、いずれも 510℃ 以上であった。

【0023】

[実施例 3]

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 および Sm_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が 0.3 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約 16 時間) を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様にして、圧電セラミックス (試料 3-1～試料 3-6) を得た。但し、仮焼成物には Sm_2O_3 を含有量が下

記表3に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1 μ m）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件で Q_{\max} を測定し、結果を下記の表3に示した。

【0024】

【表3】

表 3		
圧電セラミックス	Sm含有量 (重量%)	Q_{\max} (16MHz)
*試料3-1	0	11.8
試料3-2	0.02	12.2
試料3-3	0.05	12.3
試料3-4	0.10	12.2
試料3-5	0.12	12.0
*試料3-6	0.14	10.6

*印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0025】

表3に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とSm酸化物を含有し、かつ、Sm酸化物を Sm_2O_3 に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料3-2～試料3-5）は、いずれも12以上の Q_{\max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも510℃以上であった。

【0026】

【実施例4】

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 および Nd_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が0.18重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様に、圧電セラミックス（試料 4-1～試料 4-6）を得た。但し、仮焼成物には Nd_2O_3 を含有量が下記表 4 に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極（直径 1.5 mm、厚さ $1\mu\text{m}$ ）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例 1 と同様の条件で Q_{max} を測定し、結果を下記の表 4 に示した。

【0027】

【表 4】

表 4		
圧電セラミックス	Nd 含有量 (重量%)	Q_{max} (16MHz)
*試料 4-1	0	11.6
試料 4-2	0.02	12.5
試料 4-3	0.05	12.9
試料 4-4	0.10	12.6
試料 4-5	0.12	12.3
*試料 4-6	0.14	8.3

*印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0028】

表 4 に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分として Mn 酸化物と Nd 酸化物を含有し、かつ、Nd 酸化物を Nd_2O_3 に換算したときに 0.02～0.12 重量% の範囲で含有する圧電セラミックス（試料 4-2～試料 4-5）は、いずれも 12 以上の Q_{max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例 1 と同様に測定した結果、いずれも 490°C 以上であった。

【0029】

〔実施例 5〕

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO および Nd_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3})$

) $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が 0.24 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約 16 時間) を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様に、圧電セラミックス (試料 5-1 ~ 試料 5-6) を得た。但し、仮焼成物には Gd_2O_3 を含有量が下記表 5 に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極 (直径 1.5 mm、厚さ 1 μm) を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例 1 と同様の条件で Q_{max} を測定し、結果を下記の表 5 に示した。

【0030】

【表 5】

表 5		
圧電セラミックス	Gd 含有量 (重量%)	Q_{max} (16MHz)
* 試料 5-1	0	11.4
試料 5-2	0.02	12.1
試料 5-3	0.05	12.2
試料 5-4	0.10	12.5
試料 5-5	0.12	12.4
* 試料 5-6	0.14	11.7

* 印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0031】

表 5 に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分として Mn 酸化物と Gd 酸化物を含有し、かつ、Gd 酸化物を Gd_2O_3 に換算したときに 0.02 ~ 0.12 重量% の範囲で含有する圧電セラミックス (試料 5-2 ~ 試料 5-5) は、いずれも 12 以上の Q_{max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例 1 と同様に測定した結果、いずれも 460℃ 以上であった。

【0032】

【実施例 6】

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 および H_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が0.24重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合(約16時間)を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス(試料6-1~試料6-6)を得た。但し、仮焼成物には H_2O_3 を含有量が下記表6に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極(直径1.5mm、厚さ1 μm)を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件で Q_{max} を測定し、結果を下記の表6に示した。

【0033】

【表6】

表 6		
圧電セラミックス	H ₂ O含有量 (重量%)	Q _{max} (16MHz)
*試料6-1	0	11.2
試料6-2	0.02	12.2
試料6-3	0.05	12.6
試料6-4	0.10	12.5
試料6-5	0.12	12.0
*試料6-6	0.14	9.5

*印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0034】

表6に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とH₂O酸化物を含有し、かつ、H₂O酸化物を H_2O_3 に換算したときに0.02~0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス(試料6-2~試料6-5)は、いずれも12以上の Q_{max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも450℃以上であった。

【0035】

[実施例 7]

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 および Dy_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が 0.12 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約 16 時間) を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様に、圧電セラミックス (試料 7-1 ~ 試料 7-6) を得た。但し、仮焼成物には Dy_2O_3 を含有量が下記表 7 に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極 (直径 1.5 mm、厚さ $1\mu\text{m}$) を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例 1 と同様の条件で Q_{max} を測定し、結果を下記の表 7 に示した。

【0036】

【表 7】

表 7		
圧電セラミックス	Dy 含有量 (重量%)	Q_{max} (16MHz)
* 試料 7-1	0	11.6
試料 7-2	0.02	12.6
試料 7-3	0.05	13.0
試料 7-4	0.10	12.9
試料 7-5	0.12	12.3
* 試料 7-6	0.14	9.5

* 印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0037】

表 7 に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分として Mn 酸化物と Dy 酸化物を含有し、かつ、Dy 酸化物を Dy_2O_3 に換算したときに 0.02 ~ 0.12 重量% の範囲で含有する圧電セラミックス (

試料 7-2 ~ 試料 7-5) は、いずれも 12 以上の Q_{\max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例 1 と同様に測定した結果、いずれも 490℃ 以上であった。

【0038】

【実施例 8】

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 および Er_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が 0.06 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約 16 時間) を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様にして、圧電セラミックス (試料 8-1 ~ 試料 8-6) を得た。但し、仮焼成物には Er_2O_3 を含有量が下記表 8 に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極 (直径 1.5 mm、厚さ 1 μm) を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例 1 と同様の条件で Q_{\max} を測定し、結果を下記の表 8 に示した。

【0039】

【表 8】

表 8

圧電セラミックス	Er 含有量 (重量%)	Q_{\max} (16MHz)
* 試料 8-1	0	11.8
試料 8-2	0.02	12.2
試料 8-3	0.05	12.3
試料 8-4	0.10	12.1
試料 8-5	0.12	12.0
* 試料 8-6	0.14	10.0

* 印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0040】

表 8 に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、

副成分としてMn酸化物とEr酸化物を含有し、かつ、Er酸化物を Er_2O_3 に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料8-2～試料8-5）は、いずれも12以上の Q_{max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも510℃以上であった。

【0041】

[実施例9]

まず、出発物質として、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 $MnCO_3$ および Pr_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(Sr_{0.8}Ba_{0.1}La_{0.1})Bi_4Ti_4O_{15}$ となり、副成分である $MnCO_3$ を MnO に換算して含有量が0.3重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料9-1～試料9-6）を得た。但し、仮焼成物には Pr_2O_3 を含有量が下記表9に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1 μm ）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件で Q_{max} を測定し、結果を下記の表9に示した。

【0042】

【表9】

表 9

圧電セラミックス	Pr含有量 (重量%)	Q_{max} (16MHz)
*試料9-1	0	10.6
試料9-2	0.02	12.1
試料9-3	0.05	12.3
試料9-4	0.10	12.2
試料9-5	0.12	12.0
*試料9-6	0.14	10.4

*印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0043】

表9に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とPr酸化物を含有し、かつ、Pr酸化物を Pr_2O_3 に換算したときに0.02~0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料9-2~試料9-5）は、いずれも12以上の Q_{\max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも490℃以上であった。

【0044】

[実施例10]

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 Sm_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 および Gd_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が0.24重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料10-1~試料10-6）を得た。但し、仮焼成物には Gd_2O_3 を含有量が表10に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件で Q_{\max} を測定し、結果を下記の表10に示した。

【0045】

【表 10】

表 10

圧電セラミックス	Gd含有量 (重量%)	Q _{max} (16MHz)
*試料10-1	0	11.8
試料10-2	0.02	13.1
試料10-3	0.05	13.3
試料10-4	0.10	13.6
試料10-5	0.12	13.5
*試料10-6	0.14	11.9

*印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0046】

表10に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.95}\text{Sm}_{0.05})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてMn酸化物とGd酸化物を含有し、かつ、Gd酸化物を Gd_2O_3 に換算したときに0.02~0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料10-2~試料10-5）は、いずれも12以上のQ_{max}をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも460℃以上であった。

【0047】

[実施例11]

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 および H_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が0.62重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（試料11-1~試料11-6）を得た。但し、仮焼成物には H_2O_3 を含有量が下記表11に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例 1 と同様の条件で Q_{\max} を測定し、結果を下記の表 11 に示した。

【0048】

【表 11】

表 11

圧電セラミックス	H _o 含有量 (重量%)	Q_{\max} (16MHz)
*試料 11-1	0	11.8
試料 11-2	0.02	13.1
試料 11-3	0.05	13.5
試料 11-4	0.10	13.4
試料 11-5	0.12	12.8
*試料 11-6	0.14	10.2

*印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0049】

表 11 に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分として Mn 酸化物と H_o 酸化物を含有し、かつ、H_o 酸化物を H_2O_3 に換算したときに 0.02 ~ 0.12 重量% の範囲で含有する圧電セラミックス (試料 11-2 ~ 試料 11-5) は、いずれも 12 以上の Q_{\max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例 1 と同様に測定した結果、いずれも 450℃ 以上であった。

【0050】

[実施例 12]

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 Sm_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 CoO および Er_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である CoO の含有量が 0.3 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約 16 時間) を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様にして、圧電セラミックス (試料 12-1 ~ 試料 12-6) を得た。但し、仮焼成物には Er_2O_3 を含有量が下記表 12 に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミ

ックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1μm）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例1と同様の条件で Q_{\max} を測定し、結果を下記の表12に示した。

【0051】

【表12】

表 12

圧電セラミックス	Er含有量 (重量%)	Q_{\max} (16MHz)
*試料12-1	0	10.3
試料12-2	0.02	12.0
試料12-3	0.05	12.1
試料12-4	0.10	12.1
試料12-5	0.12	12.0
*試料12-6	0.14	9.5

*印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0052】

表12に示されるように、主成分である $(\text{Sr}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と、副成分としてCo酸化物とEr酸化物を含有し、かつ、Er酸化物を Er_2O_3 に換算したときに0.02～0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス（試料12-2～試料12-5）は、いずれも12以上の Q_{\max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも460℃以上であった。

【0053】

[比較例1]

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Sc_2O_3 、および、 MnCO_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が0.3重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス

(比較試料 1) を得た。この圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極 (直径 1.5 mm、厚さ 1 μ m) を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した圧電セラミックスについて、実施例 1 と同様の条件で Q_{\max} を測定した。その結果、 Q_{\max} は 10.5 であり、16 MHz におけるレゾネータの要求特性を満足するものではなかった。

【0054】

[比較例 2]

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、および、 MnCO_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が 0.3 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約 16 時間) を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様にして、圧電セラミックス (比較試料 2) を得た。この圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極 (直径 1.5 mm、厚さ 1 μ m) を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した圧電セラミックスについて、実施例 1 と同様の条件で Q_{\max} を測定した。その結果、 Q_{\max} は 11.5 であり、16 MHz におけるレゾネータの要求特性を満足するものではなかった。

【0055】

[比較例 3]

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 、および、 MnCO_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が 0.18 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約 16 時間) を行った。

【0056】

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様にして、圧電セラミックス (比較試料 3) を得た。この圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極 (直径 1.5 mm、厚さ 1 μ m) を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した圧電セラミックスについて、実施例 1 と同様の条件で Q_{\max} を測定した。その結果、 Q_{\max} は 11.8 であり、16 MHz におけるレゾネータの要求特性を満足するものではなかった。

【0057】

[実施例 13]

まず、出発物質として、 CaCO_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 および Pr_2O_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が ($\text{Ca}_{0.97}\text{La}_{0.03}$) $\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が 0.3 重量% となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合 (約 16 時間) を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例 1 と同様にして、縦 2 mm、横 1.25 mm、厚さ $435\text{ }\mu\text{m}$ の圧電セラミックス (試料 13-1 ~ 試料 13-6) を得た。但し、仮焼成物には Pr_2O_3 を含有量が下記表 13 に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極 (直径 1.5 mm、厚さ $1\text{ }\mu\text{m}$) を真空蒸着法により形成した。

【0058】

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、 Q_{\max} を下記の条件で測定し、結果を下記の表 13 に示した。

Q_{\max} の測定条件

ヒューレットパッカード社製インピーダンスアナライザー HP 4194 A を用いて、厚み縦振動の三次高調波モード (60 MHz) でインピーダンス特性を測定して Q_{\max} を求めた。 Q_{\max} はレゾネータとしての低電圧発振に寄与するものであり、60 MHz における Q_{\max} は 6 以上であることが要求される。

【0059】

【表13】

表 13

圧電セラミックス	Pr含有量 (重量%)	Q _{max} (60MHz)
*試料11-1	0	5.9
試料11-2	0.02	6.5
試料11-3	0.05	6.7
試料11-4	0.10	6.5
試料11-5	0.12	6.1
*試料11-6	0.14	5.4

*印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0060】

表13に示されるように、主成分である(Ca_{0.97}La_{0.03})Bi₄Ti₄O₁₅と、副成分としてMn酸化物とPr酸化物を含有し、かつ、Pr酸化物をPr₂O₃に換算したときに0.02~0.12重量%の範囲で含有する圧電セラミックス(試料13-2~試料13-5)は、いずれも6以上のQ_{max}をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例1と同様に測定した結果、いずれも750℃以上であった。

【0061】

[実施例14]

まず、出発物質として、CaCO₃、La₂O₃、Bi₂O₃、TiO₂、MnCO₃およびH₂O₂の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が(Ca_{0.97}La_{0.03})Bi₄Ti₄O₁₅となり、副成分であるMnCO₃をMnOに換算して含有量が0.18重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合(約16時間)を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、縦2mm、横1.25mm、厚さ435μmの圧電セラミックス(試料14-1~試料14-6)を得た。但し、仮焼成物にはH₂O₂を含有量が下記表14に示されるものとなるように秤量して添加した。この各圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極(直径1.5mm、厚さ1μm)を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した各圧電セラミックスについて、実施例 13 と同様の条件で Q_{\max} を測定し、結果を下記の表 14 に示した。

【0062】

【表 14】

表 14		
圧電セラミックス	H _o 含有量 (重量%)	Q_{\max} (60MHz)
*試料 12-1	0	5.9
試料 12-2	0.02	6.3
試料 12-3	0.05	6.6
試料 12-4	0.10	6.3
試料 12-5	0.12	6.1
*試料 12-6	0.14	4.9

*印の付いている試料は本発明から外れるものである

【0063】

表 14 に示されるように、主成分である $(Ca_{0.97}La_{0.03})Bi_4Ti_4O_{15}$ と、副成分として Mn 酸化物と H_o 酸化物を含有し、かつ、H_o 酸化物を H_{o2}O₃ に換算したときに 0.02 ~ 0.12 重量% の範囲で含有する圧電セラミックス (試料 14-2 ~ 試料 14-5) は、いずれも 6 以上の Q_{\max} をもつことが確認された。また、これらの圧電セラミックスのキュリー点を実施例 1 と同様に測定した結果、いずれも 750℃ 以上であった。

【0064】

[比較例 4]

上述の比較例 3 と同様にして、圧電セラミックス (比較試料 4) を得た。この圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するための Ag 電極 (直径 1.5 mm、厚さ 1 μm) を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した圧電セラミックスについて、実施例 13 と同様の条件で Q_{\max} を測定した。その結果、 Q_{\max} は 2.0 であり、60 MHz におけるレゾネータの要求特性を満足するものではなかった。

【0065】

[比較例 5]

まず、出発物質として、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 、および、 MnCO_3 の各粉末原料を準備し、主成分の最終組成が $(\text{Sr}_{0.33}\text{Ca}_{0.67})_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ となり、副成分である MnCO_3 を MnO に換算して含有量が0.18重量%となるように秤量し、純水中でジルコニアボールを用いボールミル混合（約16時間）を行った。

その後、得られた混合物を使用し、実施例1と同様にして、圧電セラミックス（比較試料5）を得た。この圧電セラミックスの両面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極（直径1.5mm、厚さ1 μm ）を真空蒸着法により形成した。

上述のように作製した圧電セラミックスについて、実施例13と同様の条件で Q_{max} を測定した。その結果、 Q_{max} は5.7であり、60MHzにおけるレゾネータの要求特性を満足するものではなかった。

【0066】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば $(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{L}_x)\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 型結晶（ M^{II} はSr、BaおよびCaから選択される元素、 L_x はランタノイドから選択される元素、 x は $0 < x \leq 0.5$ の範囲内）を有するピスマス層状化合物を主成分とし、副成分としてMn酸化物およびCo酸化物の少なくとも1種とランタノイドとを含有し、副成分であるランタノイドを酸化物換算で0.02～0.12重量%の範囲内で含有するものを圧電セラミックスとするので、鉛を含有せず、450℃以上の高いキュリー点をもち、かつ、 M^{II} を適宜選択することにより、厚み縦振動を利用した高調波振動（三次振動）の下限である16MHzでの Q_{max} が12以上となり、あるいは、高調波振動（三次振動）の上限である60MHzで6以上の大きい Q_{max} が達成され、圧電特性に優れた圧電セラミックスが可能となる。また、大きい Q_{max} が達成されることにより、レゾネータ、高温用センサ等の小型化が可能となる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 鉛を含有せず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性、特に大きな Q_{\max} を有する圧電セラミックスを提供する。

【解決手段】 圧電セラミックスを、 $(M^{II}_{1-x}L_n)_x Bi_4Ti_4O_{15}$ 型結晶 (M^{II} は Sr、Ba および Ca から選択される元素、 L_n はランタノイドから選択される元素、 x は $0 < x \leq 0.5$ の範囲内) を有するビスマス層状化合物を主成分とし、副成分として Mn 酸化物および Co 酸化物の少なくとも 1 種とランタノイドとを含有し、副成分であるランタノイドを酸化物換算で 0.02 ~ 0.12 重量% の範囲内で含有するものとした。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1990年 8月30日
新規登録
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
ティーディーケイ株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2003年 6月27日
名称変更
東京都中央区日本橋1丁目13番1号
TDK株式会社